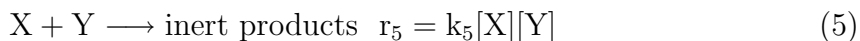
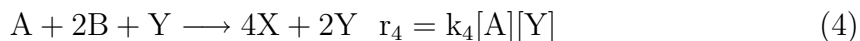
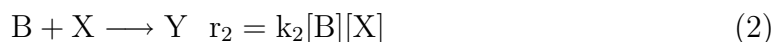
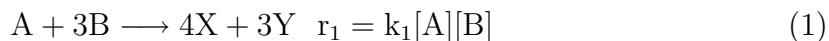


A korábbi években kidolgoztuk a válaszreakciók elméletét (J. Chem. Soc. Farad. Trans. **90**, 259, (1994); **91**, 259, (1995); **91**, 1325 (1995); **92**, 3525, (1996); J. Chem. Phys. **103**, 7545, (1995); PCCP **3**, 3107, (2001)) a szimultán egyensúlyi rendszerek egyensúlyi állapotát befolyásoló paraméterek (nyomás, hőmérséklet, koncentráció) változtatására adott "válaszok" (változások) értelmezésére. Ezek alapján kitűnt, hogy a válaszreakciók elmélete a kémiai termodinamika alapvető egyenleteinek kifejezésére, továbbá a Le Chatelier - Braun elvnek látszólag ellentmondó jelenségek értelmezésére is alkalmasak. A jelen pályázat keretében matematika-mentes megfontolások alapján bemutattuk, hogy az u.n. termodinamikai csatolás nem egyértelmű, ellentmondásos fogalom. Helyette - a válasz egyensúlyok elmélete alapján - az egyértelműen definiált egyensúlyi csatolás fogalmát vezettük be, s rámutattunk, hogy a szimultán egyensúlyi rendszerekben szinte törvényszerűen jelennek meg a Le Chatelier - Braun elvnek látszólag ellentmondó jelenségek. Eredményeinket a "Response Reactions: Equilibrium Coupling" c. folyóiratcikkben mutattuk be. ( J. Phys. Chem. B, **2006**, *110*, 10581) Ezzel a válasz egyensúlyok elméletével kapcsolatos kutatásainkat gyakorlatilag lezártuk. Az elméletben szereplő megfontolásoknak a "computational chemistry" egyéb területére való kiterjesztésén jelenleg is eredményesen dolgozik Hoffmann Eufrozina más pályázatok keretében.

A kinetikai vizsgálataink - a módszertani fejlesztéseken túl - elsősorban az u.n. egzotikus reakciók mechanizmusának felderítésére irányultak. Az elmúlt két évtizedben kialakult metodika lényege, hogy a reakciókat közel a teljes konverzióig követjük és elhanyagolásmentes illesztésre (nem szimulációra!) alapozva tesszük meg a mechanizmusra vonatkozó javaslatainkat. A vizsgált rendszerek közül a klorit és a tetratiónát ionok közötti reakció mutatta a legérdekesebb jelenségeket. A folyamatot a klórdioxid fejlődésén keresztül követve azt tapasztaltuk, hogy a klorit koncentráció növelésével a reakciósebesség kezdetben nő, elér egy maximumot, majd a koncentráció további háromszoros növelése közel két nagyságrenddel **csökkenti** a reakciósebességet. Tovább növelve a klorit ion koncentrációját, egy sebesség-minimum után a reakció a klorit ionra nézve elsőrendűvé válik. A tetratiónát koncentráció hatása is igen meglepő, bizonyos szűk tartományban a koncentrációt kétszeresére növelve közel ezerszeres sebességnövekedést tapasztalunk, ami - formákinetikai megfontolások alapján - azt jelentené, hogy a reakció részrendje tetratiónát ionra nézve 10. A rendszerben

egyszerre, egymást feltételezve és egymáshoz csatolva jelenik meg az autokatalízis és az öninhibíció. Az egészen különös viselkedés kvantitatív jellemzésére egy mindössze öt mechanisztikus kinetikai lépést tartalmazó modellt találtunk, amely egy nyolclépéses,

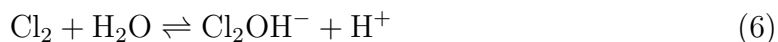
elemi reakciókat tartalmazó mechanizmusból vezethető le a szokásos módon:



ahol A, B, X, Y, P jelentése  $S_4O_6^{2-}$ ,  $ClO_2^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HOCl$ , és  $ClO_2$ . A különleges kinetikai viselkedést bemutató és értelmező munkánk a JACS-ben előzetes kommunikációként jelent meg. (JACS, **2004**, 126, 6246) Ezek az eredményeink a kezdeti sebességek módszerén alapultak, emellett azonban elvégeztük a gyakorlatilag teljes konverzióig történő méréseket is. A részletes vizsgálatok értékelése során már figyelembe kellett venni a tetrathionát - klórdioxid közötti reakció korábban feltárt 14 lépéses kinetikai modelljét és a reakció későbbi szakaszában fellépő egyéb kölcsönhatásokat is. Ennek eredményeként 152 kísérleti görbe több mint tizezer idő - abszorbancia adat-párjára alapozva 13 lépéses kinetikai modellre tettünk javaslatot, amelynek a paraméterek illesztésén alapuló átlagos eltérése 0.0041 abszorbancia egység. A részletes vizsgálatokból kitűnt, hogy a klorid ion is katalizálja a reakciót, de elsősorban a  $HOCl - ClO_2^-$  között lejátszódó, klórdioxid képződését eredményező folyamaton keresztül. Emellett a köztiterméként megjelenő  $HOCl$  is autokatalitikus hatást fejt ki. Eredményeinket a "Three Autocatalysts and Self-inhibition in a Single Reaction: A Detailed Mechanism of the Chlorite-Tetrathionate Reaction" címmel, az Inorganic Chemistry-ben megjelent közlemény tartalmazza. (Inorg. Chem. **45**, 2006, 9877) A mechanizmus feltárása azért is fontos, mert az utóbbi évtizedben több mint húsz közleményben foglalkoztak és jelenleg is foglalkoznak a rendszerben fellépő különböző térbeli struktúrák (diffúzió vezérelt instabilitás, sav-katalizált reakciófrontok felhasadása, laterális instabilitás) kialakulásának értelmezésével. Ezen - nem általunk vizsgált - jelenségek értelmezéséhez alapvetően szükséges a lejátszódó kémiai folyamatok mechanizmusának ismerete. 13 mechanisztikus lépést azonban még a számítástechnikai lehetőségei mellett sem lehet a térbeli struktúrák értelmezéséhez (szimulálásához) figyelembevenni. Ezért jelentős az az eredményünk, amely a mechanizmus kezdeti szakaszának kulcslépéseit figyelembevéve egy mindössze háromváltozós kinetikai modellel értelmezi a hidrogénion "szuperkatalitikus" (négyzetesen

autokatalitikus) hatását. A javasolt három változó (kinetikai paraméter) már figyelembevehető a térbeli struktúrák értelmezése során is, a jelenleg használatos egyetlen sebességi állandó helyett. A háromváltozós modell az "A Three-Variable Model for the Explanation of the "Supercatalytic" Effect of Hydrogen Ion in the Chlorite-Tetrathionate Reaction" címmel jelent meg. (J. Phys. Chem. A, **2005**, *109*, 5124)

Előző munkáink felvetették a klorid ion autokatalitikus hatását mindazon folyamatokban, amelyekben hipoklórossavból és klorit ionból klórdioxid képződik. Ezt a reakciót már jóval korábban (J. Phys. Chem. **40**, *1990*, 2954) is vizsgáltuk, oly módon, hogy a kiindulási oldat nem tartalmazott klorid iont. Ez a közlemény volt - legjobb tudásunk szerint - az első olyan munka amelyben a széles kiindulási koncentrációtartományban, gyakorlatilag a teljes konverzióig felvett kinetikai görbék együttes görbeillesztésével határoztak meg kinetikai paramétereket egy bonyolult kinetikai rendszerben. A klorid ionra vonatkozó - a jelen pályázatban végzett munkák során szerzett - tapasztalataink alapján az akkori méréseket kiegészítettük a HOCl - ClO<sub>2</sub> reakció vizsgálatával kiindulási klorid ion jelenlétében. A kísérleti adataink szerint a klorid ion jelentősen megnöveli a klórdioxid képződésének sebességét, de annyira nem, hogy az autokatalitikus jelleg a kiindulási oldatban klorid iont nem tartalmazó oldatban észrevehető legyen. Eredményeinket úgy értelmezzük, hogy a klór hidrolízise valójában egy kétlépcsős folyamat:



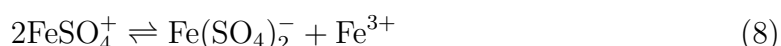
s a HOCl + Cl<sup>-</sup> egyensúlyban képződő Cl<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> reaktivitása lényegesen nagyobb mint a hipoklórossavé. Az eredményeinket tartalmazó közleményt az Inorganic Chemistry c. folyóíráshoz nyújtottuk be, jelenleg elbírálás alatt van.

A klorit - tioszulfát reakció egyik alrendszereként részletes kinetikai vizsgálatokat végeztünk a tioszulfát - hipoklórossav rendszeren. Meglepő eredményként adódott, hogy termékként nem csak szulfát és tetrathionát, hanem penta- és valószínűleg hexationát ion is képződik a folyamatban. A pentationátban a kén atomok átlagos oxidációs száma ugyan még nem változik a tioszulfátban található kénatomokéhoz képest, de a hexationát képződése már a tioszulfát redukcióját jelenti. Oxidatív közegben a tioszulfát redukciója igen érdekes jelenség, de az eredményeink magyarázatára javasolt mechanizmus alapján érthetővé vált. ( J. Phys. Chem. **2006**, *110*, 2467)

Ugyancsak a klorit - tioszulfát reakció alrendszere a szulfit - klórdioxid reakció. Stopped flow technikával történő vizsgálatának eredményei szerint klórdioxid főlegesen az oxidáció végterméke a szulfát ion, de szulfit főlegesen ditionát ion is jelentős

mennyiségben képződik. Méréseink eredményei négy számított kinetikai paramétert tartalmazó kilenc lépéses kinetikai modellel tökéletesen illeszthetőek voltak. (J. Phys. Chem. A, **2006**, *110*, 4753) Meg kell jegyezni, hogy a stopped-flow technikát szinte kizárólag pszeudo-elsőrendű körülmények között használják, s mi fejlesztettük ki korábban azokat a módszereket, amelyek lehetővé teszik, hogy a stopped flow készülékkel mért abszorbancia adatokat ugyanúgy lehessen értékelni, mint a lassú reakciók szokásos abszorbancia - idő adatait.

A stopped-flow adatok értékelésének általunk kidolgozott módszerét a vas(III) ion és a szulfát ion között lejátszódó kétlepcsős komplexképződési folyamatainak kinetikai vizsgálatára is felhasználtuk. Munkánk legfontosabb eredménye, hogy a biszkomplex döntő mértékben nem az  $\text{FeSO}_4^+$  és szulfát ion közötti közvetlen reakcióban, hanem a



folyamatban képződik. (Int. J. Chem. Kin. **40**, 2008, 8104) Ehhez a vonulathoz kapcsolódik az a munkánk, amelyben bemutattuk, hogy a kinetikai görbék egyszerűsített értékelése elkerülhetetlenül hibás következtetésekhez vezet, a leggondosabb kísérleti munkák esetén is. Az "Inherent Pitfalls in the Simplified Evaluation of Kinetic Curves" c közleményünk megjelenésétől ( J. Phys. Chem. A **2007**, *111*, 8104) várjuk, hogy az általunk már közel két évtizede kidolgozott a kinetikai adatok elhanyagolásmentes kiértékelésére kidolgozott (a szokásosnál sajnos sokkal munkaigényesebb) módszereket a jelenleginél jóval szélesebb körben alkalmazzák.

A Landolt reakció ujabban felfedezett "spatiotemporal" viselkedése és a jodát - tioszulfát - szulfid rendszerben Beck és Rábai által tapasztalt pH-oszcilláció újraértelmezése vetette fel a Landolt reakció kinetikai törvényeinek ismételt vizsgálatát. Az általunk kidolgozott technika lehetővé tette a Landolt és a Dushman reakciók együttes vizsgálatát, így a két - több mint egy évszázada ismert - reakció kinetikáját ismételten megvizsgáltuk. Eredményeink szerint a Landolt reakcióban is megjelenik egy "szuperkatalitikus" hatás és a Dushman reakció korábban általánosan elfogadott kinetikai modellje is kiegészítésre szorult. (J. Phys. Chem. A, közlésre elfogadva) Eredményeink lehetővé tették a Landolt reakció indukciós periódusának zárt matematika formában történő levezetését, s a korábbi, az indukciós idő számítására szolgáló formulák közötti ellentmondások maradéktalan feloldását. (J. Phys. Chem. A, elbírálás alatt)

Szeged, 2008 május 30.

Nagypál István  
témavezető